

Vật liệu nano ZnO và Ag@ZnO định hướng ứng dụng trong men sứ vệ sinh

Lê Thanh¹, Phạm Tuấn Minh², Đỗ Kiên Minh¹, Nguyễn Phương Linh¹, Lê Mạnh Cường¹, Nguyễn Thị Tuyết Mai^{3*}, Tạ Ngọc Dũng³, Lưu Thị Lan Anh²

¹ Khoa Vật liệu xây dựng, trường Đại học Xây dựng Hà Nội

²Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội

³Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

TỪ KHOÁ

ZnO
Ag@ZnO
Nhiệt thủy phân một giai đoạn
Men nano
Men sứ vệ sinh

TÓM TẮT

Các nghiên cứu gần đây cho thấy việc tích hợp vật liệu nano trong men sứ vệ sinh có thể tạo ra bề mặt có khả năng kháng khuẩn bền vững, đồng thời vẫn đảm bảo độ ổn định nhiệt và tính tương thích với quá trình nung ở nhiệt độ cao. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Ag 7% về khối lượng đã được tổng hợp sử dụng phương pháp nhiệt thủy phân đơn giản một giai đoạn ở nhiệt độ thấp. Đặc trưng của vật liệu tổng hợp đã được phân tích sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM... Hơn nữa, các đặc tính của men có chứa vật liệu nano ZnO và Ag@ZnO bước đầu cũng đã được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu nano ZnO và Ag@ZnO có thể là vật liệu tiềm năng cho việc phát triển men sứ vệ sinh thế hệ mới, đáp ứng yêu cầu ngày càng cao về vệ sinh, an toàn và độ bền trong ngành vật liệu xây dựng hiện đại.

KEYWORDS

ZnO
Ag@ZnO
Single-step thermal hydrolysis process
Nano glaze
Sanitary ware ceramics

ABSTRACT

Recent studies have shown that the incorporation of nanomaterials into sanitary ware glazes can impart durable antibacterial functionality while maintaining thermal stability under high-temperature firing conditions. In this study, ZnO nanoparticles and Ag-doped ZnO nanoparticles with an Ag content of 7 wt% were synthesized via a simple single-step thermal hydrolysis method at low-temperature. The structural and morphological properties of the synthesized nanomaterials were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and related analytical techniques. Ceramic glazes containing ZnO and Ag@ZnO nanomaterials were subsequently prepared, and their fundamental properties were preliminarily evaluated with respect to their applicability in sanitary ware. The results indicate that the incorporation of these nanomaterials does not adversely affect the thermal stability of the glaze during high-temperature firing. Overall, ZnO and Ag@ZnO nanomaterials demonstrate strong potential for the development of next-generation sanitary ware glazes, meeting the increasing requirements for hygiene, safety, and durability in modern construction materials.

1. Giới thiệu

Gốm sứ vệ sinh là nhóm sản phẩm vật liệu xây dựng quan trọng, bao gồm các thiết bị như bồn cầu, chậu rửa, lavabo và các sản phẩm vệ sinh cố định khác, được sử dụng rộng rãi trong các công trình dân dụng và công cộng [1-3]. Các sản phẩm này thường được chế tạo từ xương gốm silicat, nung ở nhiệt độ cao nhằm đạt độ bền cơ học, độ bền hóa học và độ hút nước thấp, qua đó đảm bảo tuổi thọ và khả năng sử dụng lâu dài trong môi trường ẩm ướt [4,5]. Trong cấu trúc của gốm sứ vệ sinh, men sứ vệ sinh giữ vai trò quyết định đối với chất lượng bề mặt sản phẩm. Men sứ là lớp phủ thủy tinh hóa, được hình thành từ hệ oxit vô cơ và nung chảy đồng thời với xương gốm, tạo nên bề mặt nhẵn, bóng và không xốp [6,7]. Lớp men không chỉ đảm nhiệm chức năng thẩm mỹ mà còn đóng vai trò bảo vệ, hạn chế sự xâm nhập của nước, hóa chất và các tác nhân gây ăn mòn, đồng thời cải thiện khả năng

chống mài mòn của sản phẩm gốm sứ vệ sinh [8]. Tuy nhiên, trong điều kiện sử dụng thực tế, đặc biệt là môi trường nhà vệ sinh có độ ẩm cao và giàu chất hữu cơ, bề mặt men sứ truyền thống vẫn có nguy cơ bị bám bẩn và là nơi thuận lợi cho vi sinh vật phát triển. Sự tồn tại và phát triển của vi khuẩn, nấm mốc trên bề mặt men không chỉ làm giảm tính thẩm mỹ mà còn tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe người sử dụng, đặt ra yêu cầu cấp thiết về việc phát triển các hệ men sứ vệ sinh có chức năng kháng khuẩn và tự làm sạch [1-5]. Sự phát triển của công nghệ nano đã mở ra hướng tiếp cận hiệu quả để chức năng hóa men sứ vệ sinh thông qua việc bổ sung các hạt nano oxit kim loại vào thành phần men. Nhờ kích thước hạt nhỏ và diện tích bề mặt riêng lớn, các vật liệu nano có thể cải thiện đáng kể các tính chất bề mặt của men, bao gồm khả năng kháng khuẩn, tự làm sạch và độ bền hóa học, trong khi vẫn đảm bảo tính tương thích với quy trình sản xuất gốm sứ truyền thống [1-3]. Trong số các vật liệu nano được nghiên cứu, nano oxit kẽm

*Liên hệ tác giả: mai.nguyenthituyet@hust.edu.vn

Nhận ngày 12/03/2026, sửa xong ngày 23/04/2026, chấp nhận đăng ngày 24/04/2026

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.02.2026.1275>

(ZnO) là một trong những vật liệu triển vọng nhờ độ ổn định nhiệt cao, cấu trúc bán dẫn vùng cấm rộng và khả năng phân tán tốt trong hệ men silicat. Ở kích thước nano, ZnO thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh đối với nhiều chủng vi khuẩn Gram dương và Gram âm thông qua các cơ chế như tạo các gốc oxy hoạt tính (ROS), tương tác trực tiếp với màng tế bào và giải phóng ion Zn^{2+} . Khi được đưa vào men sứ vệ sinh, nano ZnO không chỉ nâng cao hiệu quả kháng khuẩn mà còn có thể cải thiện độ chảy, độ mịn bề mặt và độ bóng của lớp men sau nung [4,9,10]. Để tăng cường hơn nữa hiệu quả kháng khuẩn, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc kết hợp ZnO với nano bạc (Ag) nhằm tạo thành hệ vật liệu lai Ag@ZnO. Bạc là vật liệu có phổ kháng khuẩn rộng và hiệu quả cao ngay ở nồng độ thấp, chủ yếu thông qua cơ chế giải phóng ion Ag^+ và phá hủy cấu trúc tế bào vi sinh vật [11-13]. Sự kết hợp Ag với ZnO giúp nâng cao hiệu quả kháng khuẩn và quang xúc tác nhờ cải thiện khả năng tách và vận chuyển điện tích trong hệ vật liệu lai [14-17].

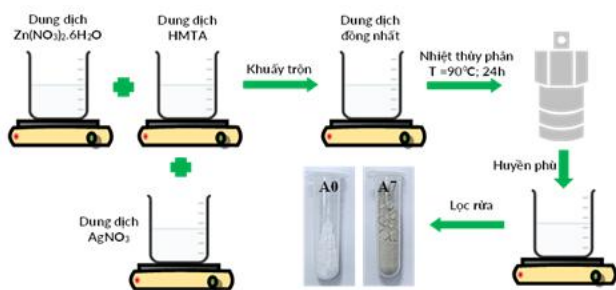
Trong nghiên cứu này, nano ZnO và Ag@ZnO được tổng hợp sử dụng phương pháp nhiệt thủy phân đơn giản một giai đoạn ở nhiệt độ thấp. Mẫu tổng hợp ứng dụng trong men sứ vệ sinh. Các đặc trưng của men sứ cũng được khảo sát.

2. Thực nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong các thí nghiệm là hóa chất tinh khiết.

2.1. Tổng hợp nano ZnO và Ag@ZnO

Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu nano ZnO và Ag@ZnO chỉ ra trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình thực nghiệm chế tạo vật liệu Ag@ZnO: A0 và A7.

Chi tiết thực nghiệm như sau: Trộn dung dịch Hexamethylenetetramine (HMTA) 0,5 M với dung dịch $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,5 M theo tỉ lệ 1:1 bằng cách khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi trong thời gian 15 phút cho hai dung dịch hòa trộn đều với nhau. Tiến hành pha tạp bạc theo tỷ lệ 0 và 7 phần trăm về khối lượng. Tiến hành nhiệt thủy phân trong tủ sấy ở nhiệt độ 90 °C trong thời gian 24 giờ. Hỗn hợp thu được sau phản ứng nhiệt thủy phân được lọc rửa nhiều lần với nước cất để loại bỏ tạp chất. Kết tủa thu được sấy khô tại nhiệt độ 80 °C trong thời gian 24 giờ. Các mẫu ký hiệu là A0 và A7

tương ứng với mẫu ZnO và Ag@ZnO (hàm lượng bạc là 7 phần trăm về khối lượng).

+ *Các phương pháp phân tích:* Tính chất tinh thể của mẫu được nghiên cứu bằng phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trong khoảng góc $2\theta = 20-80^\circ$ trên hệ X'pert Pro (PANalytical) với bức xạ CuK- α_1 ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), tốc độ quét $0,03^\circ/2S$. Hình thái bề mặt của vật liệu khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) HITACHI S4800. Cường độ bền uốn của gạch men nano ZnO, Ag@ZnO đo trên thiết bị “Material universal Testing Machina -Instron 34SC-5” - tại Phòng thí nghiệm Ceramic - Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2. Quy trình thực nghiệm phun men lên gạch

Thực nghiệm chuẩn bị năm mẫu gạch mộc làm mẫu thử nghiệm để phun lớp men phối trộn theo bài phối liệu men gốc của công ty sứ Việt Trì Viglacera với tỷ lệ tính toán của nano ZnO và Ag@ZnO. Bảng 1 thể hiện bài phối liệu men gốc của công ty sứ Việt Trì Viglacera được pha trộn với tỷ lệ tính toán của nano ZnO và Ag@ZnO (sau đây được gọi là men nano ZnO và Ag@ZnO).

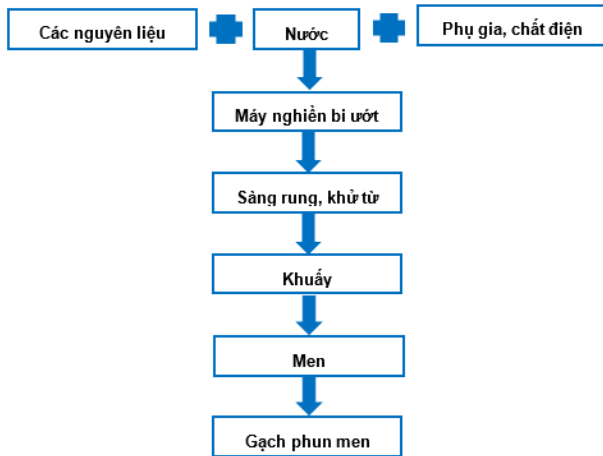
Bảng 1. Phối liệu men sứ dụng trong nghiên cứu.

TT	Tên nguyên liệu	Phần trăm bài phối liệu (%)
1	Feldspart	34,0
2	Quartz	22,3
3	Wollastonite	13,2
4	Kaolin	8,1
5	Zirconium silicate	10,0
6	Talc	4,1
7	Calcium carbonate	2,8
8	Bột màu	0,15
9	CMC	0,3
10	Mẫu A0 và A7	4,0
11	Microban-CF-8	1,5

Quy trình thực nghiệm chế tạo men nano A0 và A7 và phủ trên gạch mộc, đạt được sản phẩm gạch men nano A0 và A7, được trình bày trong sơ đồ hình 2.

Chi tiết các bước như sau: Các nguyên liệu chính đã được kiểm tra thử nghiệm (đạt tiêu chuẩn sản xuất), được cân định lượng và nạp vào máy nghiền bi ướt. Khi máy nghiền chạy đủ thời gian (khoảng 3 giờ) sẽ tiến hành kiểm tra các thông số nếu đạt các thông số theo tiêu chuẩn dung dịch men được tạo ra (Tỷ trọng: 1780 - 1800 kg/m³; độ nhớt: > 280 °G; Lượng sót sàng trên 0,025 mm: 1-1,5 %) sẽ được cho ra máy. Men ra máy được bơm màng bơm qua hệ thống sàng rung (kích thước sàng 0,2 mm) để loại bỏ rác và các hạt nguyên liệu lỗi, khử từ (để loại bỏ sắt). Men sau khi hết Fe được đưa đi khuấy với 5 % Sol để chống lắng và ổn định độ lỏng. (Sol là dung dịch được tạo ra từ việc khuấy hỗn hợp gồm

carboxymethyl cellulose (CMC) 6 % với nước cất 94 %), khi sol đã tan đều trong men (khuấy khoảng 30'), kiểm tra và chuyển đi phun men.



Hình 2. Sơ đồ quy trình thực nghiệm chế tạo men sử dụng Ag@ZnO: A0 và A7.

Hình 3 là ảnh của xương gạch và gạch sau khi phun men sử dụng mẫu A0 và A7. Các sản phẩm gạch men nano ZnO và Ag@ZnO chế tạo này được sử dụng để khảo sát các đặc tính tiếp theo của xương gạch (gạch mộc) như độ bền uốn cũng như các khuyết tật bề mặt gạch men, khả năng siêu thấm ướt bề mặt gạch men... để đánh giá khả năng ứng dụng của men sử dụng nano ZnO và Ag@ZnO trên gạch ceramic.



Hình 3. Ảnh chụp các mẫu các mẫu xương gạch được sử dụng để phun men (a); các mẫu gạch men nano ZnO (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5); và các mẫu gạch men nano Ag@ZnO (ZA1, ZA2, ZA3, ZA4, ZA5) sau khi nung (b).

2.3. Các phép đánh giá đặc tính của gạch men

+ *Xác định độ co sấy, co nung, co toàn phần của xương gạch:* Các mẫu xương gạch (gạch mộc) được xác định độ co sấy, co nung, co toàn phần dựa trên TCVN 6300: 1997. Đầu tiên dùng thước kẹp đo chính xác khoảng cách giữa các vạch đánh dấu trên mẫu chữ nhật hoặc đo đường kính đối với mẫu tròn của các mẫu sau tạo hình, sau sấy và sau nung. Độ co khi sấy, khi nung và độ co toàn phần tính theo công thức:

$$y_s = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$y_n = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$y_{tp} = \frac{l_0 - l_2}{l_0} \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó: L₀: Khoảng cách giữa các dấu (hoặc đường kính) của mẫu ngay sau khi tạo hình; L₁: Khoảng cách giữa các dấu (hoặc đường kính) của mẫu sau khi sấy; L₂: Khoảng cách giữa các dấu (hoặc đường kính) của mẫu sau khi nung.

+ *Xác định cường độ bền uốn của các mẫu gạch men nano ZnO và ZnO@Ag:* Cường độ bền uốn của các mẫu gạch men ZnO và ZnO@Ag được đo trên thiết bị “Material universal Testing Machina -Instron 34SC-5” - tại Phòng thí nghiệm Ceramic - Đại học Bách Khoa Hà Nội. Để khảo sát cường độ bền uốn của các mẫu gạch men thì các mẫu gạch men này được cắt kỹ thuật thành ba miếng mẫu nhỏ theo tiêu chuẩn (kích thước D×R×H = 12,5×5×1(±0,2) (cm)). Áp dụng công thức tính độ bền uốn của các mẫu gạch men ceramic như sau :

$$\delta u = \frac{3 \cdot n \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4)$$

Trong đó: n = d₁/d₂; d₁ là khoảng cách từ trục cánh tay đòn đến vị trí mẫu bị gãy, cm; d₂ là khoảng cách từ trục cánh tay đòn đến tâm của gối đỡ trên, cm; P là khối lượng tải trọng (lực uốn gãy), kg; l là khoảng cách hai gối đỡ dưới, l = 10 cm; b là chiều rộng mẫu, b = 5 cm; h là chiều cao của mẫu, cm.

Hình ảnh cắt ngang các mẫu gạch men ZnO và ZnO@Ag và hình ảnh bề mặt gạch men được cắt theo tiêu chuẩn để khảo sát cường độ bền uốn được biểu diễn trên hình 4.



Hình 4. Hình ảnh cắt ngang các mẫu gạch men ZnO và ZnO@Ag (a) và Hình ảnh bề mặt gạch men cắt theo tiêu chuẩn để khảo sát cường độ bền uốn (b).

Các phép đánh giá đặc tính khác đối với gạch men nano ZnO và Ag@ZnO như: Khảo sát các lỗi, khuyết tật trên bề mặt gạch men; Đánh giá khả năng làm loang giọt nước và làm sạch trên bề mặt gạch men nano ZnO và Ag@ZnO cũng được tiến hành.

3. Kết quả và thảo luận

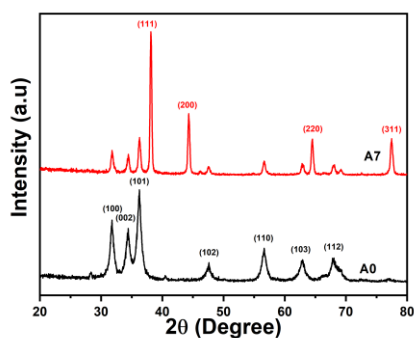
3.1. Đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO(A0) và Ag@ZnO(A7) trình bày ở hình 5a. Có thể thấy, đối với mẫu A0, góc 2θ từ 20÷80 °, giản đồ nhiễu xạ XRD xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112) quy cho cấu trúc lục giác Wurtzite của ZnO. Không quan sát thấy các chất khác, cho thấy ZnO đã được tổng hợp thành công với độ tinh khiết pha cao. Kết quả phù hợp với các nghiên cứu trước của nhóm [18-20]. Đối với mẫu A7, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO xuất hiện còn nhận thấy sự có mặt của các đỉnh nhiễu xạ khác ở góc 2θ≈ 38,12, 44,30,

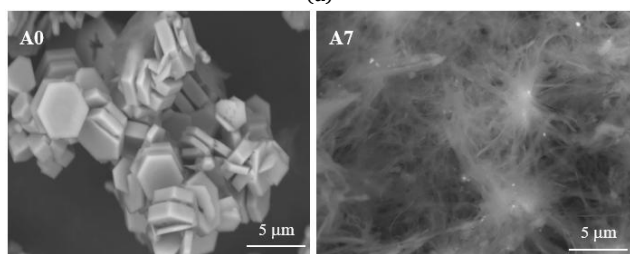
64,45 và 77,40 °, tương ứng với các mặt (111), (002), (022) và (113) của nano Ag cấu trúc lập phương (ICSD card number 98-018-1730)[21,22]. Không thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ của các hợp chất khác. Điều này chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu Ag@ZnO(A7). Từ kết quả XRD, các phân tích về cấu trúc tinh thể của vật liệu chế tạo được nghiên cứu sâu hơn nhờ sử dụng phương trình Williamson-Hall để xác định kích thước tinh thể và ứng suất của Ag@ZnO [20].

$$\beta \cos \theta = k\lambda / d + 2\epsilon \sin \theta \quad (5)$$

Trong đó: β là độ rộng bán đỉnh tương ứng của đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 2θ ; θ là góc nhiễu xạ; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ là bước sóng tia X sử dụng; ϵ là vi ứng suất (%) và d là kích thước tinh thể trung bình (nm). Kích thước tinh thể của các mẫu được xác định thông qua đồ thị $\beta \cos \theta$ với $\sin \theta$. Giá trị R^2 của cả hai mẫu A0 và A7 tương ứng là 0,93 và 0,90 nên kết quả tính kích thước tinh thể của các mẫu là đáng tin cậy. Kích thước tinh thể trung bình và vi ứng suất của các mẫu A0 và A7 lần lượt là 15,15, 0,2 % và 41,27, 0,4 %. Có nghĩa là Ag có ảnh hưởng đến kích thước tinh thể và cấu trúc của ZnO.



(a)



(b)

Hình 5. a- Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Ag@ZnO: A0 và A7; b- Ảnh SEM của các mẫu Ag@ZnO: A0 và A7.

Ảnh SEM trên hình 5b cho thấy, mẫu A0 có hình thái chủ đạo là các hạt ZnO dạng khối/lãng trụ lục giác với kích thước tương đối đồng đều. Trong khi đó, mẫu A7 thể hiện sự thay đổi rõ rệt về hình thái, với cấu trúc dạng thanh và mạng xốp đan xen, làm tăng diện tích bề mặt riêng. Sự xuất hiện của Ag góp phần ức chế sự tăng trưởng hạt và thúc đẩy hình thành cấu trúc phân tán tốt hơn, điều này được kỳ vọng sẽ cải thiện các tính chất chức năng của vật liệu khi ứng dụng trong men sứ vệ sinh.

3.2. Đặc trưng của gạch men

+ *Độ co sấy, co nung và co toàn phần của các mẫu xương gạch (gạch mộc):*

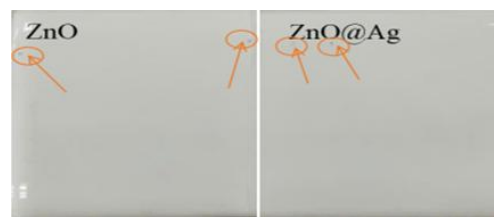
Các mẫu xương gạch được chế tạo theo 5 mẫu (ký hiệu mẫu M1, M2, M3, M4, M5). Kết quả của độ co sấy, co nung và co toàn phần của các mẫu xương gạch được xác định theo bảng 2. Có thể thấy độ co sấy, co nung và co toàn phần của các mẫu xương gạch đều nằm trong khoảng cho phép theo tiêu chuẩn gạch ceramic. Vậy, các mẫu xương gạch chế tạo được đủ điều kiện tiêu chuẩn sử dụng phun men.

+ *Cường độ bền uốn của các mẫu gạch men:*

Cường độ bền uốn của các mẫu gạch men ZnO (Zc1, Zc2, Zc3) và Ag@ZnO (ZAgc1, ZAgc2, ZAgc3) được thể hiện trên bảng 3. Từ bảng 3, có thể thấy, các mẫu gạch men chế tạo theo quy trình của nhóm nghiên cứu đều đạt được cường độ bền uốn cao hơn so với tiêu chuẩn (so sánh với gạch men Granite (TC) và gạch men Porcelain (TC) yêu cầu cường độ bền uốn đạt > 35 N/mm²). Mẫu gạch men Ag@ZnO có cường độ bền uốn cao hơn so với mẫu gạch men ZnO tương ứng lần lượt là 46,003 N/mm² và 45,678 N/mm² đã được khảo sát. Như vậy, các mẫu gạch men có bổ sung thành phần nano ZnO và Ag@ZnO đều đạt được cường độ bền uốn vượt cao hơn so với tiêu chuẩn yêu cầu khoảng 1,5 lần.

+ *Lỗ và khuyết tật bề mặt gạch men:*

Thực nghiệm tiến hành khảo sát các lỗ, khuyết tật trên bề mặt gạch ZnO và Ag@ZnO theo tiêu chuẩn TCVN 6415. Pha chế dung dịch xanh methylen (MB) 100 mg/L có chất làm ẩm, bôi dung dịch lên bề mặt men, chờ 1 phút, lau sạch. Các lỗ, khuyết tật (như vết rạn men, ó men, không đều màu, sứt mẻ, lồi lõm, hoặc lỗ nhỏ, rỗ men) trên bề mặt gạch men sẽ được giữ lại màu xanh, giúp phát hiện các vết nứt nhỏ khó thấy bằng mắt thường. Phép xác định khuyết tật được kiểm tra bằng mắt thường dưới ánh sáng đủ (khoảng 300 Lux) ở khoảng cách 25-30 cm để phát hiện các lỗ trực quan trên. Kết quả khảo sát các lỗ, khuyết tật trên bề mặt gạch ZnO và Ag@ZnO được thể hiện trên Hình 6.



Hình 6. Hình ảnh mẫu gạch men sau khảo sát các lỗ khuyết tật bề mặt: A0 và A7.

Hình 6 quan sát thấy, bề mặt gạch men ZnO xuất hiện 2 vết lỗ màu xanh kích thước 0,8-0,9 mm với bề mặt gạch kích thước (5,4 cm × 6,5 cm), đạt 0,05698 lỗ rỗ nhỏ/cm². Đối với bề mặt gạch men ZnO@Ag thì xuất hiện 2 vết lỗ màu xanh kích thước 0,5-0,8 mm với bề mặt gạch kích thước (7,1 cm × 6,5 cm), đạt 0,04334 lỗ rỗ nhỏ/cm². Như vậy, có thể nhận thấy bề mặt 2 loại gạch men ZnO và Ag@ZnO đều đạt tiêu chuẩn độ láng bóng, men mịn trên bề mặt gạch men đạt theo tiêu chuẩn TCVN 6415. Tuy nhiên, có thể nhận thấy, đối với gạch

men Ag@ZnO đạt được độ láng bóng, men mịn và ít lỗi, ít khuyết tật bề mặt hơn so với gạch men ZnO.

+ Khả năng làm loang giọt nước và làm sạch bề mặt gạch men:

Để đánh giá khả năng làm loang giọt nước và làm sạch bề mặt gạch men ZnO và Ag@ZnO, thực hiện nhỏ 1 giọt dung dịch MB 100mg/L có chất làm ẩm trên bề mặt gạch men sau các thời gian chiếu khác nhau bởi ánh sáng đèn LED, chụp hình ảnh và đánh giá khả năng làm loang giọt nước. Sau đó, để nguyên giọt dung dịch MB này trên bề mặt gạch men khi không chiếu sáng sau 24 giờ rồi đem rửa trôi bằng nước thường và chụp hình ảnh để đánh giá khả năng làm sạch bề mặt gạch men. Hình 7 (a,b,a1,b1,a2,b2,a3,b3) là biểu diễn hình ảnh đánh giá khả năng làm loang giọt nước và làm sạch bề mặt gạch men ZnO và Ag@ZnO sau các thời gian (chiếu ánh sáng đèn LED). Đối với mẫu gạch men phủ ZnO thuần, giọt dung dịch MB trước và sau các thời gian chiếu sáng hầu như không thay đổi hình dạng, duy trì trạng thái co tròn và không xuất hiện hiện tượng loang rộng. Kết quả này cho thấy bề mặt

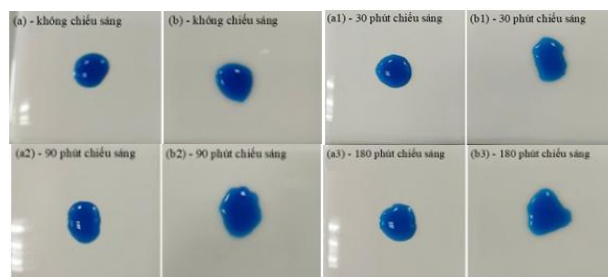
gạch men ZnO có tính kỵ nước và ít chịu ảnh hưởng của chiếu sáng khả kiến, phù hợp với các báo cáo trước đây về đặc tính bề mặt của ZnO [23,24]. Ngược lại, đối với mẫu gạch men phủ Ag@ZnO, giọt dung dịch MB trước chiếu sáng vẫn giữ trạng thái co tròn tương tự mẫu ZnO. Tuy nhiên, sau khi chiếu sáng trong 30, 90 và 180 phút, giọt MB có xu hướng loang rộng rõ rệt trên bề mặt, với mức độ loang tăng dần theo thời gian chiếu sáng. Tại thời điểm 180 phút, hiện tượng loang đạt giá trị lớn nhất, cho thấy sự gia tăng đáng kể tính ưa nước của bề mặt gạch men Ag@ZnO. Sự cải thiện tính thấm ướt của bề mặt Ag@ZnO có thể liên quan đến vai trò của Ag trong việc thúc đẩy quá trình tách cặp electron-hole và gia tăng mật độ các nhóm hydroxyl (-OH) hấp phụ trên bề mặt vật liệu dưới chiếu sáng, từ đó làm giảm năng lượng bề mặt và hình thành trạng thái siêu thấm ướt [25]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng trạng thái siêu thấm ướt là cơ sở quan trọng tạo nên khả năng tự làm sạch, do các giọt nước có thể lan rộng và cuốn trôi các chất ô nhiễm trên bề mặt vật liệu.

Bảng 2. Độ co sậy, co cung, co toàn phần của mẫu xương gạch.

Mẫu xương gạch	Độ co sậy (%)	Độ co nung (%)	Độ co toàn phần (%)
M1	2,82	7,2	10,2
M2	2,83	7,4	10,3
M3	2,86	7,6	10,5
M4	2,84	7,4	10,3
M5	2,85	7,4	10,4
Tiêu chuẩn gạch ceramic	2,8-2,9	7,0-8,0	10-10,5

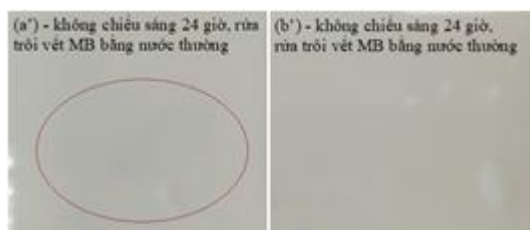
Bảng 3. Khảo sát cường độ bền uốn của các mẫu gạch men.

Tên mẫu	n	h	Lực uốn gãy, P (N)	Lực uốn gãy trung bình, \bar{P} (N)	Cường độ bền uốn, σ_u (N/mm ²)	Cường độ bền uốn trung bình, $\bar{\sigma}_u$ (N/mm ²)
Granite (TC)	-	-	> 1300	> 1300	> 35	> 35
Porcelain (TC)	-	-	> 1300	> 1300	> 35	> 35
Zc1	1,00	1,02	1600	1617	46,136	45,678
Zc2	0,96	1,02	1630		45,121	
Zc3	0,98	1,02	1620		45,779	
ZAgc1	1,13	1,08	1590	1607	46,211	46,003
ZAgc2	1,11	1,08	1610		45,965	
ZAgc3	1,10	1,08	1620		45,833	



Hình 7. Ảnh đánh giá khả năng làm loang giọt nước và làm sạch trên bề mặt gạch men ZnO (a, a1, a2, a3) và ZnO@Ag (b, b1, b2, b3) sau các thời gian chiếu ánh sáng đèn LED.

Kết quả ở hình 8 (a',b') củng cố quan sát về tính thấm ướt đã trình bày ở hình 7. Sau khi để mẫu trong điều kiện không chiếu sáng 24 giờ và rửa bằng nước thường, trên bề mặt gạch men phủ ZnO vẫn còn vết màu xanh nhạt của dung dịch methylene blue (MB), cho thấy khả năng tự làm sạch kém. Ngược lại, đối với gạch men phủ Ag@ZnO, dung dịch MB được rửa trôi gần như hoàn toàn, không để lại dấu vết trên bề mặt. Kết quả này phù hợp với hiện tượng siêu thấm ướt quan sát được ở hình 7, qua đó khẳng định gạch men Ag@ZnO thể hiện khả năng tự làm sạch hiệu quả hơn so với gạch men ZnO trong cùng điều kiện thí nghiệm.



Hình 8. a'-Ảnh bề mặt gạch men khi nhỏ giọt dung dịch MB và để không chiếu sáng 24 h, b'-sau đó rửa trôi bằng nước thường.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo và đánh giá các đặc trưng, tính chất trên bề mặt gạch men nano ZnO và Ag@ZnO thông qua các phép đo đặc trưng của vật liệu. Kết quả cho thấy, các mẫu gạch phủ men nano đều đạt cường độ bền uốn cao hơn khoảng 1,5 lần so với yêu cầu tiêu chuẩn đối với gạch nhóm Porcelain. Hơn nữa, mẫu gạch men nano cũng không tạo ra các lỗi hay khuyết tật bề mặt đáng kể, bảo đảm chất lượng cơ học và tính thẩm mỹ của gạch men. Các khảo sát về khả năng thấm ướt và làm sạch bề mặt cho thấy gạch men phủ ZnO thể hiện tính kỵ nước và khả năng tự làm sạch hạn chế, trong khi gạch men phủ Ag@ZnO có tính ưa nước cao, xuất hiện trạng thái siêu thấm ướt dưới chiếu sáng LED và khả năng rửa trôi chất bẩn hiệu quả. Đóng góp mới của nghiên cứu là việc kết hợp đồng thời đánh giá cơ học, chất lượng bề mặt và tính năng tự làm sạch trên bề mặt gạch men phủ Ag@ZnO, làm rõ tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các sản phẩm vật liệu xây dựng đa chức năng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này cảm ơn với các thí nghiệm thực tế được thực hiện tại các Phòng thí nghiệm Hóa học - trường Đại học Xây Dựng Hà Nội, Viện Vật lý Kỹ thuật - Đại học Bách Khoa Hà Nội, Phòng thí nghiệm Hóa Ceramic - Đại học Bách Khoa Hà Nội và Phòng thí nghiệm Công ty Sứ Việt Trì Viglacera.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Advances R S C, 2012, ZnO/Ag nanohybrid: synthesis, characterization, synergistic antibacterial activity and its mechanism RSC Adv. 2 930-40.
- [2]. J.J. Reinoso, E. Enríquez, V. Fuertes, et al., 2022, The challenge of antimicrobial glazed ceramic surfaces Ceram. Int. 48 7393-404.
- [3]. Zhang Q, Xu L S and Guo X, 2017, Improvement of mechanical properties , microscopic structures , and antibacterial activity by Ag / ZnO nanocomposite powder for glaze-decorated ceramic J. Adv. Ceram. 6 269-78.
- [4]. Abebe B, Zereffa E A, Tadesse A and Murthy H C A, 2020, A Review on Enhancing the Antibacterial Activity of ZnO : Mechanisms and Microscopic Investigation Nanoscale Res. Lett. 15 190-210.
- [5]. Kim S, Park H, Pandey S, Jeong D, Lee C, Do J Y, Park S and Kang M, 2022, Effective Antibacterial / Photocatalytic Activity of ZnO Nanomaterials Synthesized under Low Temperature and Alkaline Conditions Nanomaterials 12 4417.
- [6]. Islam M B, Haque M J, Shehab N M and Rahman M S, 2023, Synthesis and characterization (optical and antibacterial) of silver doped zinc oxide nanoparticles Open Ceram. 14 100370.
- [7]. Kook M, Kaur H, Danilian D, Rosenberg M, Kisand V and Ivask A, 2024, Durability of photocatalytic ZnO-based surface coatings and preservation of their antibacterial effect after simulated wear J. Coatings Technol. Res. 21 1005-16.
- [8]. Mohammed A M, Mohammed M, Oleiwi J K, Ihmedee F H, Adam T, et al., 2025, Nano Trends Comprehensive review on zinc oxide nanoparticle production and the associated antibacterial mechanisms and therapeutic potential Nano Trends 11 100145.
- [9]. Sirelkhatim A, Mahmud S and Seeni A, 2015, Review on Zinc Oxide Nanoparticles : Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism Nano-Micro Lett. 7 219-42.
- [10]. Gao W and Li Z, 2009, Nanostructures of zinc oxide Int. J. Nanotechnol. 6 245-57.
- [11]. Deshmukh S P, Patil S M, et al., 2019, Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review Mater. Sci. Eng. C 97 954-65.
- [12]. Sharma V K, Yngard R A and Lin Y, 2009, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities Adv. Colloid Interface Sci. 145 83-96.
- [13]. Ying S, Guan Z, Ofoegbu P C, Clubb P, Rico C, He F and Hong J, 2022, Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations Environ. Technol. Innov. 26 102336.
- [14]. Ahmad M, Qureshi M T, Rehman W, Alotaibi N H, Gul A, Abdel Hameed R S, Elaimi M Al, Abd el-kader M F H, Nawaz M and Ullah R, 2022, Enhanced photocatalytic degradation of RhB dye from aqueous solution by biogenic catalyst Ag@ZnO J. Alloys Compd. 895 162636.
- [15]. Azizi S, Mohamad R, Rahim R A, Moghaddam A B, Moniri M, Ariff A, Saad W Z and Namvab F 2016 ZnO-Ag core shell nanocomposite formed by green method using essential oil of wild ginger and their bactericidal and cytotoxic effects Appl. Surf. Sci. 384 517-24.
- [16]. Yadav L S R, Pratibha S, Manjunath K, M.Shivanna, Ramakrishnappa T, N.Dhananjaya and Nagaraju G, 2019, Green synthesis of Ag-ZnO nanoparticles: Structural analysis, Hydrogen generation, Formylation and Biodiesel applications J. Sci. Adv. Mater. Devices 4(3) 425-431.
- [17]. Khatami M, Varma R S, Zafarnia N, Yaghoobi H, Sarani M and Kumar V G, 2018, Applications of green synthesized Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for making clinical antimicrobial wound-healing bandages Sustain. Chem. Pharm. 10 9-15.

- [18]. Sang N X, Na T T L, Anh L T L, Thuy P T, Tuan N T, Tung T T, Tran A T T, Pho Q H, Shearer C J and Losic D 2022 Engineering of ZnO/Graphene Nanocomposite for Enhancing Visible Photocatalytic Ability Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 219 1-10.
- [19]. Anh L T L, Neto M M, Thang P Van, Mai N T T, Sang N X and Tu N C, 2021, Optical and Photocatalytic Properties of In-Situ Gr@ZnO Microspindle Composites Prepared by Hydrothermal Method J. Nanosci. Nanotechnol. 21 2653-9.
- [20]. Luu Thi L A, Neto M M, Van T P, Nguyen Ngoc T, Nguyen Thi T M, Nguyen X S and Nguyen C T ,2021, In Situ g-C3N4@ZnO Nanocomposite: One-Pot Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation Adv. Mater. Sci. Eng. 2021 17-20.
- [21]. Thi L A L, Le C C, Pham V T, Le M C, Tran T T, Nguyen T N, Phi V T and Nguyen C T, 2023, Green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles using purple Cam leaf: characterization and catalytic activity Bull. Mater. Sci. 46.
- [22]. Tran K H, Nguyen T N, Nguyen T T M, Pham V T, Tran T T, Nguyen C T and Luu T L A, 2025, Ag@AgCl nanocomposites: green synthesis using Ixora Coccinea leaf extract and applicability as photocatalyst Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 16 15015.
- [23]. Rac S, 2021, Superhydrophobic ZnO Nanowires: Wettability Mechanisms and Functional Applications Cryst. Growth Des. 21 4765-4779.
- [24]. Shaban M, Zayed M and Hamdy H, 2017, Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications RSC Adv. 7 617-631.
- [25]. Chermahini S H, Ostad-ali-askari K, et al., 2018, Recent Progress in Self-Cleaning Materials with Different Suitable Applications American J. Engineer. Appl. Sci. 11(2) 560-573.